

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-210957

(43)Date of publication of application : 29.11.1984

(51)Int.Cl. C08K 3/04
C08K 7/06
H01B 1/24

(21)Application number : 58-086235

(71)Applicant : DENKI KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 17.05.1983

(72)Inventor : NABETA KENJI

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE PLASTIC FILM OR SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled film or sheet having excellent electromagnetic wave shielding properties and suitable for use in the production of the housing of electronic equipment, by incorporating electrically conductive carbon black and a carbon fiber in a thermoplastic resin in a specified vol. ratio.

CONSTITUTION: 60W94vol% thermoplastic resin such as polystyrene resin or polyethylene resin, 20W3vol% electrically conductive carbon black such as acetylene black or furnace black and 20W3vol% carbon fiber are mixed together. The mixture is fed to an extruder and extruded through a flat die into the desired electrically conductive plastic film or sheet. The same kind of a thermoplastic resin is laminated on both sides of this plastic film or sheet by co-extrusion to obtain an electromagnetic wave-shielding, electrically conductive synthetic resin film or sheet having excellent mechanical characteristics in particular.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59-210957

⑫ Int. Cl. ³ C 08 K 3/04 7/06 H 01 B 1/24	識別記号 CAH CAH CAH	府内整理番号 6681-4 J 6681-4 J 8222-5 E	⑬ 公開 昭和59年(1984)11月29日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	---------------------------	--	--

(全 6 頁)

⑭ 導電性プラスチックフィルム又はシート

⑮ 特 願 昭58-86235
 ⑯ 出 願 昭58(1983)5月17日
 ⑰ 発明者 鍋田健司

町田市旭町3-5-1 電気化学
 工業株式会社加工技術研究所内
 ⑮ 出願人 電気化学工業株式会社
 東京都千代田区有楽町1丁目4
 番1号

明細書

1. 発明の名称

導電性プラスチックフィルム又はシート

2. 特許請求の範囲

熱可塑性樹脂60~94容積%と、3~20容積%の導電性カーボンブラック及び3~20容積%のカーボンファイバーとを含有した、電磁波遮蔽性導電性プラスチックフィルム又はシート。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電磁波遮蔽性にすぐれた導電性プラスチックフィルム又はシートに関するものである。

更に詳しくは、熱可塑性樹脂と、導電性カーボンブラック及びカーボンファイバーとを含有した電磁波遮蔽特性を有し、成形加工性及び物性にすぐれた、導電性プラスチックフィルム又はシートに関するものである。

従来、事務機器、電子計算機、TVレシーバーなどの電子機器は、それ自体が電磁波の発生源となり得るものであり、かつ周囲の電気機器によつても影響を受け、誤動作やノイズの原因となる。

また、電子機器の筐体には、板金やアルミダイキャストなどが使用されていたが、この場合は電磁波による障害はある程度防止できた。

しかしながら近年、成形の容易さ、自由なデザイン、軽さ、などのメリットにより、プラスチック材料が電子機器の筐体に使用される例が増加している。

プラスチック材料は、一般に電気絶縁性が高く、電磁波に対しては透明である為に、そのままでは遮蔽効果が期待できないので、電子機器の筐体にプラスチック材料を用いる場合は、遮蔽処理が必要となる。

特に最近では、電子機器からの電磁波の放射に対して、厳しく制限が加えられて居り、遮蔽処理に対する要求が高まりつつある。

プラスチックに遮蔽効果を付与する方法として、従来より①アルミ箔や導電テープの貼り合せ、②亜鉛熔射、③導電性塗料、④プラスチックメンキ、⑤真空蒸着、⑥スパッタリング、⑦イオンプレーティング、⑧導電性フライヤー混入プラスチックコ

ンバウンド、など数多くの方法が検討されている。

まず、①のアルミ箔や導電テープの貼り合せによる遮蔽効果の付与は、作業に熟練を要する上に複雑な形状に適さないなどの欠点を有する。

②の亜鉛熔射や③の導電性塗料の塗工は現在最も一般的に用いられる方法であるが、複雑な形状では膜厚が不均一になる上に、密着性が不充分で、導電層の剥落により、火災の危険があるとされる。

また④のプラスチックメッシュは、耐久性、密着性が良好であるが、ベースとなるプラスチックに制限がある、大型品に不向きなどの欠点を有する。

さらに⑤の真空蒸着、⑥のスパッタリング、⑦のイオンプレーティングなど蒸着技術の応用で、良好な遮蔽効果が得られるが、装置が高価である上に、高度な技術が必要であるので、コマーシャルベースでは殆んど行なわれていない。

以上述べて来た様な、プラスチック成形体の表面に導電層を形成する手法に対して、導電性フライヤーをプラスチック中に分散し複合材としたものは、導電層の剥落、クラック、腐食などの心配が

ない。

しかしながら、導電性フライヤーは多量に加えなければ、遮蔽効果が上がりず、添加量の増加によりベースとなるプラスチックの基本物性を損なつたり、押出時の流動性を損なつたりする欠点があり、更に、成形加工時に体積圧有逃坑が増大する為に、電磁波遮蔽効果が損なわれる欠点も有つた。

本発明は、導電性フライヤーをプラスチック中に分散し複合材とする、電磁波遮蔽効果付与法のかかる欠点を解決したものである。すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂60～94容積%と、3～20容積%のカーボンプラック及び3～20容積%のカーボンファイバーとを含有した真比重0.91～1.60である事を特徴とする電磁波遮蔽効果が良好でかつ押出加工性、成形加工性も良く、更に耐折強度、耐衝撃強度にすぐれる、導電性フィルム又はシートを提供せんとするものである。

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明に用いる熱可塑性樹脂としては、硬質塩化ビニル樹脂、アクリル変性硬質塩化ビニル樹脂、

ステレン系樹脂であるポリステレン樹脂、耐衝撃ポリステレン樹脂、ビニル芳香族化合物と共にジエン化合物とからなる熱可塑性ブロック共重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレン共重合樹脂、オレフイン系樹脂であるポリエチレン樹脂、エチレン-1-ブテンランダム共重合樹脂、エチレン-プロピレンランダム共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合樹脂、プロピレン樹脂、及びポリカーボネート樹脂さらに変性ポリフェニレンオキシド樹脂が用いられるが、好ましくは、ステレン系樹脂である^熱ステレン樹脂、耐衝撃^熱ステレン樹脂、ステレン-ブタジエンブロック共重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-ステレンブロック共重合樹脂から選ばれた少なくとも1種と、オレフイン系樹脂である^熱エチレン樹脂、プロピレン樹脂、エチレン-1-ブテンランダム共重合樹脂、エチレン-プロピレンランダム共重合樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-エチルアクリレート共重合樹脂から選ばれた少なくとも1種

との混合物である。この混合割合は、カーボンプラック等を含めた全体量に対してステレン系樹脂が40～84容積%であり、オレフイン系樹脂が10～20容積%である。添加割合がこの範囲以外では、樹脂同志の相溶性が悪くなつて層剥離が発生したり、フィルム又はシートの剛性が低下するので好ましくない。

さらに本発明のフィルム又はシートは、性能を改良するために、各種の添加剤を適量混合することも可能である。

次に本発明に用いるカーボンプラックは、一般に導電性カーボンプラックと呼ばれるもので、比表面積が $\geq 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $\geq 100 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 及び π 電子捕捉性あり表面不純物が少ない、アセチレンプラック、フーネスプラック、ケンチエンプラック（商品名、日本EC株）等があげられる。またカーボンファイバーとしては、アクリル系、ピツチ系及びレーヨン系のいずれでもよい。

カーボンプラック及びカーボンファイバーの添

加量は、各々3～20容量%、さらに好ましくは5～15容量%の範囲である。

カーボンプラックの添加量が3容量%未満の場合は、電磁遮蔽効果が不充分でかつ、成形加工による遮蔽効果の低下も著しく、カーボンプラックの添加量が20容量%を超える場合は、ベースとなるプラスチックの基本物性が損なわれかつ、押出時の流動性も損なわれるものとなる。

一方、カーボンファイバーの添加量が3容量%未満の場合は、電磁波遮蔽効果が不充分となり、カーボンファイバーの添加量が20容量%を超えると、押出時の流動性が損なわれる。

更に好ましくは上記の電磁波遮蔽性導電性プラスチックフィルム又はシートの両面に、接着剤層を介すか介さないで、同種の熱可塑性樹脂を共押出法により一体に複層することにより、特に機械特性のすぐれた電磁波遮蔽性導電性プラスチックフィルム又はシートを得ることができる。

次に、本発明品を製造するには、まず熱可塑性樹脂とカーボンプラックおよびカーボンファイバ

ーとを、加圧ニーダー、コニーダー、単軸押出板、2軸押出板、等の混練機や押出機を用いてペレットとし、次に押出機に本ペレットを供給して、単層ダイより押出し、電磁波遮蔽性導電性プラスチックフィルム又はシートを得る。

この様な方法で得られた、本発明の電磁波遮蔽性プラスチックフィルム又はシートの全体の内厚は、0.3～9.0mm、好ましくは0.6～6.0mm程度であり、内厚が0.3mm未満では、圧空又は真空成形で、電子機器の筐体等の成形品とした場合に、機械的強度、剛性、耐衝撃性、耐折強さなどの物性が低下する。

一方内厚が9.0mm以上になると圧空又は真空成形が困難となる。

これに対し、複層フィルム又はシートの製造方法としては、2台の押出機により、表皮層には、中芯同様の熱可塑樹脂を、中芯の電磁波遮蔽層には、前記の方法で得たペレットを供給し3層ダイより表皮層及び電磁波遮蔽層を押出し複層一体化するか、3台の押出機により、表皮層、接着層及

び電磁波遮蔽層の樹脂を夫々供給し、5層ダイより表皮層、接着層及び電磁波遮蔽層を押出し、複層一体化する。

更に夫々の樹脂を押出機シリンドー部と、単層ダイの間に付設した環状流路に供給し、環状流路内で複層後単層ダイより押出一体化する方法もとる事が可能である。

この様な共押出方法で得られた、本発明の電磁波遮蔽性複合プラスチックシートの全体の内厚は、0.2～6.0mm、好ましくは0.5～4.0mm程度であり、内厚が0.2mm未満では、圧空又は真空成形で、電子機器の筐体等の成形品とした場合に、機械的強度、剛性、耐衝撃性、耐折強さなどの物性が低下する。

一方内厚が6.0mmを超えると圧空又は真空成形が困難となる。

又電磁波遮蔽層の内厚は、全体の内厚の5～70%好ましくは10～50%であり、内厚が5%未満では、押出時の製膜が困難になり、更に電磁波遮蔽効果が殆んど得られなくなる。

一方内厚が70%を超えると、圧空又は真空成形が困難となる上に、成形品の、機械的強度等の物性が不充分なものとなる。

以下本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例1～4

耐衝撃性ポリスチレン樹脂「電気化学工業(株)製、商品名デンカスチロールHI-8」、エチレン-1-ブテンランダム共重合樹脂「三井石油化学工業(株)製、商品名タフマー、A-4085」、カーボンプラック「キヤボット社製、商品名バルカンX0-72」及びカーボンファイバー「東レ(株)製、商品名トレカチヨツブドファイバー、T-008A-003」を用い、表に示す様な組成で配合し、その配合物を、2.5tパンパリー・ミキサーで混練した後、粉碎機で粉碎粒とした。

これを40mmφの押出機($L/D = 24$)の供給口より押出機内に供給し溶融後単層ダイより押出し、厚さ2mmのシートを得た。

このシートは、表に示す通り、電磁波遮蔽効果、及び機械的強度等の性能において、いずれもすぐ

れたものであつた。

また、このシートを圧空成形にて、筒体形状としたところ電磁波遮蔽効果を充分に保持したまま、剛性、耐衝撃性にすぐれた成形品が得られた。結果を表に示す。

実施例 5

実施例 1 の耐衝撃性ポリスチレン樹脂のかわりに ABS樹脂「電気化学工業(株)製、商品名デンカ ABS、GR-2000」を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を行なつた。

物性測定結果は表に示す通り、電磁波遮蔽効果及び機械的強度等の性能において、すぐれたものであつた。

実施例 6

実施例 1 のエチレン-1-ブテンランダム共重合樹脂のかわりに、エチレン-エチルアクリレート共重合樹脂を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作を行なつた。

物性測定の結果は表に示す通り、電磁波遮蔽効果及び機械的強度等の性能において、特にすぐれ

たものであつた。

実施例 7

実施例 1 の樹脂組成物を 4.0 mm の押出機 ($L/D = 24$) の供給口より押出機内に供給し、溶融して 3 層シートダイの中芯層とし一方耐衝撃性ポリスチレン樹脂を 6.5 mm の押出機 ($L/D = 25$) の供給口より押出機に供給し、溶融して前記 3 層シートの表面層 2 層に供給した。

ダイは、マニホールドを複数個有し、マニホールドを出た後リップの手前で樹脂同志が打合せ様になつてゐる。

ダイの巾は 6.00 mm、リップは 3.0 mm に調整され、この結果、中芯の電磁波遮蔽層 0.4 mm、表面の耐衝撃性ポリスチレン層各 0.8 mm、シート全体としての厚さ 2.0 mm の 3 層シートを得た。

得られた 3 層シートの電磁波遮蔽層と、耐衝撃性ポリスチレン層との間の密着力は充分であり、剥離することは不可能であつた。

このシートは表に示す通り、電磁波遮蔽効果及び機械的強度等の性能において、いずれも特にす

ぐれたものであつた。

またこのシートを圧空成形にて筒体形状としたところ、電磁波遮蔽効果を充分に保持したまま、剛性、耐衝撃性にすぐれた成形品が得られた。

比較例 1 ~ 2

カーボンプラックを、特許請求範囲上限値を超える量、及び下限値に達しない量添加した以外は、実施例 1 と同様な条件で、肉厚 2.0 mm のシートを得た。

カーボンプラックの添加が過剰であるとプラスチックシートの機械的強度等が失なわれ、不足であると電磁波遮蔽効果が得られない。

比較例 3 ~ 4

カーボンファイバーを、特許請求範囲上限値を超える量、及び下限値に達しない量添加した以外は、実施例 1 と同様な条件で肉厚 2.0 mm のシートを得た。

カーボンファイバーの添加が過剰であると、プラスチックシートの機械的強度等が失なわれ、不足であると電磁波遮蔽効果が得られない。

表

			実施例							比較例			
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
電磁波遮蔽層	樹脂	HIPS容積%	64	68	68	60	—	64	64	48	71	48	71
		タフマー#	16	17	17	15	16	—	16	12	18	12	18
		ABS #	—	—	—	—	64	—	—	—	—	—	—
		EEA #	—	—	—	—	—	16	—	—	—	—	—
	フィラー	バルカン#	10	10	5	12.5	10	10	10	30	1	10	10
		トレカ#	10	5	10	12.5	10	10	10	10	10	30	1
	母味	mm	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.4	2.0	2.0	2.0	2.0
	表皮層	樹脂	HIPS	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
		母味	mm×2	—	—	—	—	—	0.8	—	—	—	—
物性	電磁波遮蔽効果(dB)	40	30	35	50	45	40	40	45	5	50	15	—
	引張強さ(kg/mm ²)	220	230	240	190	220	220	270	180	260	260	240	—
	曲げ弾性率(kg/mm ²)	250	220	230	260	250	250	250	270	220	240	210	—
	IZod衝撃強度(kg-cm/cm)	4.3	4.4	4.9	3.8	5.2	4.4	5.4	1>	5.1	3.0	4.5	—
	落錘衝撃強度(cm)	60	60	70	50	80	70	80	40>	80	40	70	—

HI-PS：耐衝撃性ポリスチレン樹脂、電気化学工業(株)製、商品名デンカスチロール HI-PS

タフマー：エチレン-1-ブテンランダム共重合樹脂、三井石油化学工業(株)製、商品名タフマ-A-4085

ABS：アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンジラート共重合樹脂、電気化学工業(株)製、商品名デンカ ABS、GR-2000

EEA：エチレン-エチルアクリレート共重合樹脂、日本ユニカ(株)製、商品名NUC-6220

バルカン：カーボンプラック、キャボット社製、商品名バルカン X C-72

トレカ：カーボンファイバー、東レ(株)製、商品名トレカチヨップドファイバー、T-008A-003

なお実施例及び比較例に示すシート物性は下記の方法により測定を行つた。

1. 電磁波遮蔽効果：電気化学工業(株)法。

図面に示すごとく、同軸ケーブル中に導波管をセットし、サンプルの固有インピーダンスを

測定した。

2. 引張強さ：JIS K6734に準拠
3. 曲げ弾性率：JIS K7203に準拠
4. アイゾンド衝撃強さ：JIS K6871に準拠
5. 落錘衝撃強度：JIS K7211に準拠

4. 図面の簡単な説明

図面は、電磁波遮蔽効果を測定する装置の概略説明図である。

1…導波管、2…サンプル、3…50Ω同軸ケーブル、4…スペクトラムアナライザー、5…シンセネレーター

特許出願人 電気化学工業株式会社

